

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПУЦОЛАНОВАТА АКТИВНОСТ НА РАЗЛИЧНИ ПО ПРОИЗХОД И МИНЕРАЛЕН СЪСТАВ НАКАЛЕНИ ГЛИНИ, НАМИРАЩИ СЕ НА ТЕРИТОРИЯТА НА РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

Ив. Дойков¹, Б. Братоев²

Ключови думи: пуцоланова активност, накаляване на глини, активни минерални добавки

Научна област: строителни материали

РЕЗЮМЕ

Настоящата статия разглежда възможностите за използване на различни по произход и минерален състав накалени глини като пуцоланови добавки чрез заместване на част от масата на цимента при направата на циментови композитни материали. Използвани са 8 вида глини от различни краища на Република България, като всяка една от тях преди и след накаляване е подложена на различните тестове (рентгенографски анализ X-Ray, диференциално термичен анализ DTA/TG, определяне на показател за активност и др.), въз основа на които е направена оценка на пуцолановата им активност и възможността им за влагане в циментови композити.

1. Въведение

Пуцоланите се определят като силикатни или алумо-силикатни материали, които сами по себе си притежават слаби или не притежават никакви хидравлични свойства, но в комбинация с калциев хидроксид свързват и втвърдяват. В действителност част от $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в циментовия камък, съдържащ се в бетона, реагира с минералните добавки и се образуват нови съединения (калциеви хидросиликати и калциеви хидроалуминати), които допринасят за по-голямата устойчивост на бетона срещу някои агресивни среди, намаляване на разширението вследствие на алкало-силициевата

¹ Иван Димитров Дойков, доц. д-р инж., кат. „Строителни материали“, УАСГ, бул. „Христо Смирненски“ 1, 1046 София, e-mail: doykoff@gmail.bg

² Бранимир Димитров Братоев, инж., кат. „Строителни материали“, УАСГ, бул. „Христо Смирненски“ 1, 1046 София, e-mail: branimir.bratoev@yahoo.com

реакция, в дългосрочен аспект увеличаване на якостта, както и подобряване на редица други свойства на цементовите композити.

Според различни изследвания при наляване при подходящата температура на някои глинени могат да се получат активни минерални добавки с пуцоланови свойства. Чрез наляване кристалната структура на минералите, съдържащи се в глините, частично или напълно може да премине в аморфна. Настоящата статия изследва потенциала на 8 вида глинени от находища в различни краища на Република България като пуцоланови добавки при направата на цементови композити.

1.1. Материали

Използвани са осем вида глинени от различни части на Република България:

- Огнеупорна глина от находище Славяново, област Плевен – обозначена като С;
- Огнеупорна глина от находище Чучура, област Плевен – Ч;
- Огнеупорна глина от находище Сух Кладенец, област Плевен – СК;
- Бентонитова глина от находище близо до гр. Кърджали – Б;
- Каолинова глина от находище в гр. Каолиново, област Шумен – К;
- Глина от находище в с. Мирково, област София – М;
- Глина от находище в с. Бутово, област Велико Търново – ББ;
- Глина от находище в област Димитровград – Д.

1.1.1. Силикатен анализ

Приложен е силикатен анализ за установяване на химичния състав на глините (вж. табл. 1). Всички глинени преди наляване отговарят на основните изисквания на стандарт ASTM C 618 за пуцолани клас N, касаещи химичния състав, а именно $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 > 70\%$ и загуби при наляване $< 10\%$ с изключение на каолиновата глина, която не отговаря на изискванията за загуби при наляване.

Таблица 1. Химичен състав на необработените глинени

Проба	С	Ч	СК	Б	К	М	ББ	Д
Химичен състав на необработените глинени, %								
SiO ₂	56,60	67,00	58,18	58,72	47,80	49,04	58,58	59,23
Al ₂ O ₃	21,74	18,59	25,67	15,28	37,00	21,23	16,72	18,77
Fe ₂ O ₃	7,88	2,98	3,48	5,33	0,69	8,46	6,38	6,05
CaO	0,70	0,38	0,47	6,51	0,13	2,26	6,08	2,33
MgO	1,49	1,32	1,21	2,17	0,12	2,15	0,10	1,79
MnO	-	-	-	0,09	-	0,11	0,09	0,05
Na ₂ O	0,31	0,27	0,19	1,89	0,10	0,92	0,10	1,05
K ₂ O	3,14	1,60	1,14	0,01	0,44	4,10	2,93	2,87
TiO ₂	0,71	0,83	0,80	0,89	0,28	0,95	0,83	0,63
P ₂ O ₅	-	-	-	0,13	-	0,17	0,31	0,19
Общо	92,57	92,97	91,14	91,02	86,56	89,39	92,12	92,96
Загуби при наляване	6,98	6,87	8,81	8,95	13,24	8,32	7,88	6,71
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	86,22	88,57	87,33	79,33	85,49	78,73	81,68	84,05

1.1.2. Рентгенографски анализ (X-Ray)

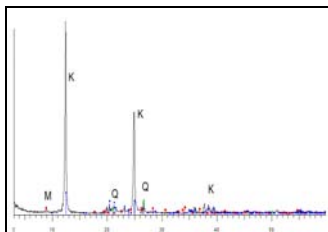
За установяване на минералния състав е използван рентгенографски X-Ray анализ (графика от 1 до 6), като резултатите са представени в табл. 2. Резултатите ясно

показват, че глина К и глина Б са съставени главно от каолинит и монтмолоринит. При глини Ч и М се наблюдава относително високо съдържание на кварц, който не може да се повлияе от термична обработка и по-скоро би участвал като инертен пълнител в цименто-пясъчния разтвор.

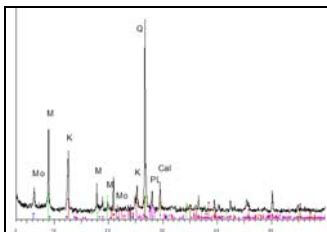
Таблица 2. Минерален състав на необработените глини

Проба	С	Ч	СК	Б	К	М	ББ	Д
Минерален състав на необработените глини, %								
Монтмолоринит	15,50	-	61,30	58,30	-	14,90	21,90	14,10
Каолинит	30,90	28,00	20,90	-	90,60	-	5,90	-
Кварц	17,50	35,00	17,80	-	2,70	37,60	19,30	19,70
Мика	12,80	-	-	-	6,70	17,30	20,80	15,30
Плагиоклаз	18,70	-	-	-	-	30,20	16,80	35,50
Хлорит	-	-	-	-	-	-	10,90	-
Калцит	4,60	-	-	23,70	-	-	4,40	-
Смектит	-	17,00	-	-	-	-	-	-
Фелдшпат	-	5,00	-	-	-	-	-	15,40
Слюди/Хидрослюди	-	10,00	-	-	-	-	-	-
Кристобалит	-	-	-	18,00	-	-	-	-
Общо	100,00	95,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

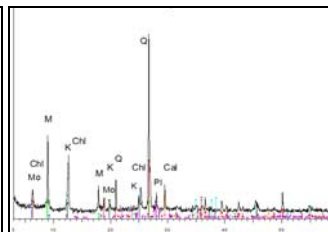
Пиковите при глина К са високи и остри с малка широчина в основата и показват, че материалът е с ясно изразена кристална структура. Същото може да се отбележи за глини С и ББ. При глини СК и Б пиковите са високи, но със значително по-високо отношение между височината и ширината на основата, което показва наличието на известна аморфна фаза в тези материали още преди термичната им обработка. При глини Ч, М и В наблюдаваме едновременно и двете явления – ясно изразени пикове в комбинация с по-ниски и отворени такива.



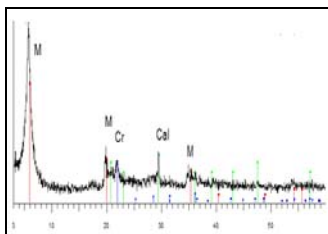
Графика 1 – К



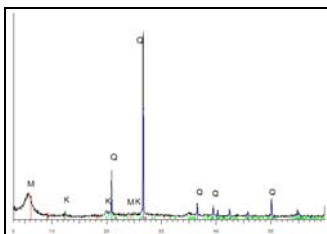
Графика 2 – С



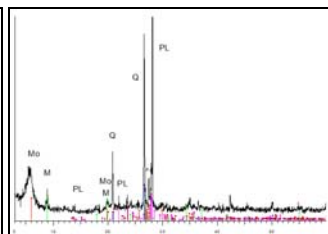
Графика 3 – ББ



Графика 4 – Б



Графика 5 – Ч

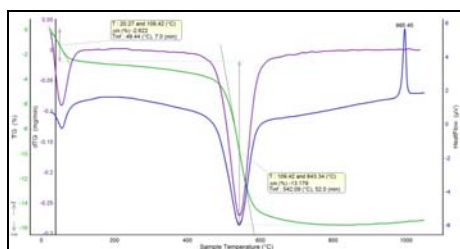


Графика 6 – В

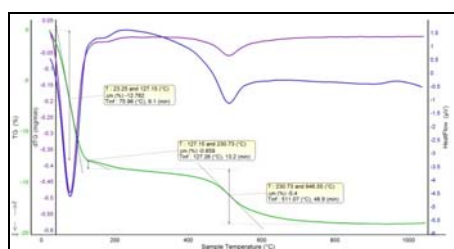
1.1.3. Диференциално-термичен анализ (DTA/TG)

За определяне на оптималния диапазон, в който следва да се накалят глините, обект на настоящата статия, е използван диференциално-термичен анализ. Резултатите са представени от графика 7 до графика 12 (TG, DTA и DTG криви).

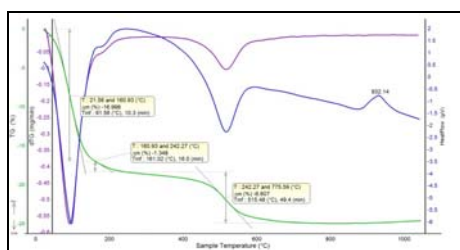
При DTA кривата на глина К ясно се вижда наличието на два ендотермични пика, последвани от един екзотермичен пик в самия край на графиката. Първият ендотермичен пик е между 25 °С и 200 °С и е свързан със загуба на 2,6% вода. Вторият ендотермичен пик се наблюдава между 450 °С и 630 °С и се свързва със загуба на –ОН групи в глината и преминаването на материала от кристална в аморфна структура. Този пик се свързва с прехода на силициев диоксид от $\text{SiO}_2\alpha$ в $\text{SiO}_2\beta$, като тегловната загуба при този процес е 13,2%. Третият пик е екзотермичен и при него няма промяна на масата. Той е свързан с пренареждане на структурата на материала и с преобразуването от аморфна отново към кристална фаза на глината (рекристализация).



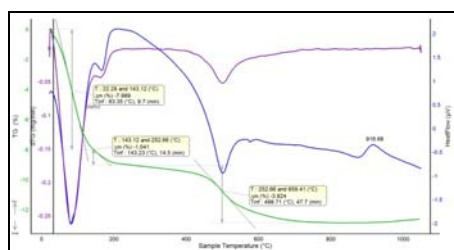
Графика 7 – К



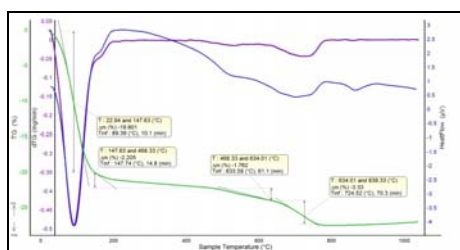
Графика 8 – Б



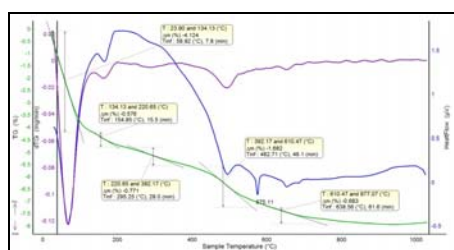
Графика 9 – СК



Графика 10 – Д



Графика 11 – Б



Графика 12 – М

Същото явление се наблюдава и при глина Ч с изключение на това, че при първия ендотермичен пик тегловната загуба е в размер на 12%, докато при втория е 3,2%. Подобна е картината и при глини С, СК и Д, но при тях има един междинен ендотермичен пик, свързан с тегловна загуба от 0,9% до 1,3% за отделните материали. При останалите глини Б, М и

ББ има наличие на четири или повече ендотермични реакции, което най-вероятно се дължи на нееднородния състав на глините и отделяне на водата от различните структурообразуващи минерали при различни температури.

1.2. Обработка на материалите

1.2.1. Изсушаване и смилане на материалите

Преди термичната обработка на глините всяка една от тях е изсушена за 48 часа при температура 105 ± 5 °C. За целта е използвана вентилируема сушилна камера.

След това материалите се смилат за 30 min в цилиндрична топкова мелница и така обработените материали се пресяват през сито с диаметър 500 µm.

1.2.2. Накаляване на материалите

Оптималната температура на накаляване за всеки един от материалите се избира между края на дехидролизация и началото на процеса на рекристализация. Накаляването е извършено в пещ съответно при температура от 650 °C и 800 °C. Глините се поставят в предварително загрята до 500 °C пещ и при достигане на предварително зададената температура (650 °C или 800 °C) се оставят за 10 min при тези условия. След това пещта се изключва и охлажда постепенно до температура 500 °C и глината рязко се охлажда на стайна температура.

1.3. Пуцоланова активност

1.3.1. Якост на накалените глини

За определяне на якостта на натиск са изготвени по 3 броя пробни тела от всеки вид накалена глина съответно при 650 °C и 800 °C. Всяко пробно тяло е с призматична форма и размери 40 mm x 40 mm x 160 mm. Пробните тела се изготвят от циментопясъчен разтвор със състав 350 g цимент СЕМ I 42,5, 1350 g пясък, 150 g пуцоланова добавка и 250 g вода. Отлежаването на пробните тела в първите 24 часа е в кофражни форми във влажна камера, след което се декофрират и поставят под вода. 24 h преди изпитването им телата се оставят във въздушно суха среда до момента на изпитване. Изготвени са 16 състава с 30% заместване от масата на цимента и два контролни състава, при които не е добавена накалена глина. На възраст 28 денонощия се определят якост на опън при огъване и якост на натиск, чрез които се изчислява показателят за активност (ПЗА) на пуцолановите добавки. Подобно изпитване се извършва и на възраст 90 денонощия.

1.3.2. Тест на Frattini

Четири от 16-те състава (8 вида глини, всяка изпечена при температура 650 °C и 800 °C), показали най-добър ПЗА, са подложени на тест на Frattini съгласно EN 196-5. Това са глини Д 650, ББ 650, Б 800, К 800. Тестът на Frattini е директен тест, който определя количеството $\text{Ca}(\text{OH})_2$, получено при хидратацията на цимента, което реагира с пуцолановата добавка.

1.3.3. Тест за неразтворим остатък

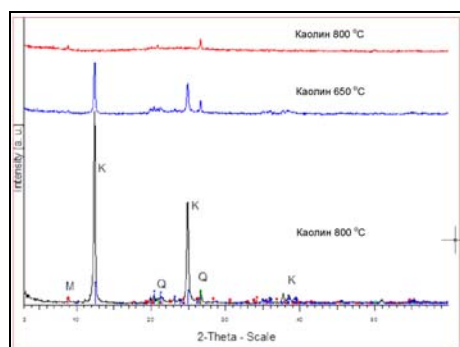
Глини Д 650, ББ 650, Б 800, К 800 са подложени и на тест за неразтворим остатък. Както и в предходния метод се подготвят проби от смесен цимент – 70% цимент СЕМ I и 30% пуцоланова добавка. 1g проба се обработва с разреден разтвор на солна киселина (90 ml вода + 10 ml концентрирана солна киселина), като разтворът с пробата се загрява за 15 min малко под точката на кипене. Филтрира се през среднопорест филтър и остатъкът върху филтъра се промива обилно с почти кипяща вода.

Филтърът и неговото съдържание се връщат отново в чашата и се прибавят 100 ml 5% разтвор на натриев карбонат, кипи 30 min и се филтрира през среднопорест филтър, промива се с почти кипяща вода и след това с разредена солна киселина до $pH < 2$ и отново с почти кипяща вода до липса на хлорни йони, проверява се с разтвор на сребърен нитрат. Накалява се в електрическа пещ при температура $(950 \pm 50) ^\circ C$ до постоянна маса и се изчислява неразтворимият остатък в проценти.

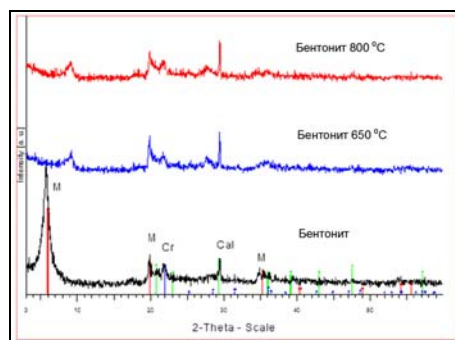
2. Резултати и изводи

2.1. Рентгенографски анализ на навалената каолинова и бентонитова глина

Проведен е рентгенографски анализ на навалената каолинова и бентонитова глина. Анализите имат за цел да установят как се изменя структурата на изходните материали, след като бъдат навалени. Резултатите от анализа са представени в графика 13 и графика 14.



Графика 13



Графика 14

При нагряване до температура $650 ^\circ C$ пиковете, свързани с минералите монтморилонит и каолинит, намаляват значително, а при температура $800 ^\circ C$ изчезват почти напълно. Това говори за реорганизиране на кристалната структура на тези минерали и преминаването им в аморфна. Пиковете, свързани с минералите кристобалит, калцит и кварц, не се повлияват от термичната обработка, като структурата им остава в кристално състояние, неспособно да реагира с $Ca(OH)_2$.

В табл. 3 са представени количествата кристална и аморфна фаза като процент от масата на изпитвания образец преди термичната обработка и след накаляването до температура $650 ^\circ C$ и $800 ^\circ C$.

Таблица 3. Съдържание на кристална и аморфна фаза

Материал	Кристална фаза, %	Аморфна фаза, %
Бентонит	76,16	23,84
Бентонит $650 ^\circ C$	14,30	85,70
Бентонит $800 ^\circ C$	13,20	86,80
Каолин	100	0
Каолин $650 ^\circ C$	29,70	70,30
Каолин $800 ^\circ C$	9,44	90,56

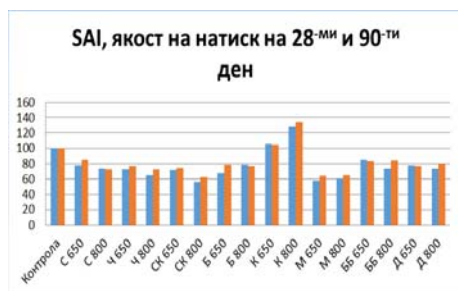
Както е видно от табл. 3, количеството аморфна фаза в каолиновата глина при наляване до 800 °С е значително по-голямо в сравнение с пробата, навалена при 650 °С, което би следвало да води до по-високи якостни характеристики при материал К 800 в сравнение с К 650. Обратно, при бентонитовата глина следва да има минимална разлика в дългосрочните якостни свойства на цименто-пясъчните разтвори, изготвени с материал Б 650 и Б 800, тъй като почти няма промяна в количеството аморфна фаза при наляване при 650 °С и 800 °С.

2.2. Якост на навалените глин

Якостта на натиск и опън при огъване е определена като средноаритметична от трите резултата, получени при изпитването на всяко едно пробно тяло. Резултатите са представени в табл. 3. Графики 15 и 16 показват, че всички състави имат по-ниски якостни спрямо контролната проба както при изпитванията, проведени на 28-ми ден, така и на 90-ти ден. Изключение правят К 650 и К 800, при което се наблюдава съответно 5 и 28% повишение в якостта на натиск на 28-ми ден. При определяне на якостта на натиск на 90-ти ден на каолиновата проба, навалена при 800 °С повишението е около 35% в сравнение с контролния състав.

При глин С 800, Ч 650, Ч 800, СК 650, СК 800, Б 650, М 650, М 800, ББ 800 и Д 800 получените резултатите са незадоволителни, като ПЗА е по-малък или близък до 70%. При глина Ч и М това се дължи на високо съдържание на кварц, който е инертна добавка. Глин С 650, Б 800, ББ 650 и Д 650 показват потенциал като пуцоланови добавки, гарантирайки показател за активност, по-голям от 75% при изпитванията на 28-ми ден и 90-ти ден. Почти при всички материали има повишение в ПЗА на 90-ти ден спрямо този на 28-ден, което потвърждава факта, че набирането на якост при пуцоланова реакция протича с по-бавни темпове.

Очаквано прогнозите за по-голяма якост на материал К 800 в сравнение с тази на К 650 се потвърждават от резултатите както на 28-ми ден, така и 90-ти ден. Изненадващо, глина Б 800 значително надвишава якостта на Б 650 на 28-ми ден, въпреки почти еднаквото съдържание на аморфна фаза в двата материала. Въпреки това, след 90-ти ден якостните характеристики са почти изравнени, както се и очаква, тъй като количествата реактивоспособен материал, формирани при наляването, са почти еднакви. Горното показва, че наляването при по-ниска температура значително забавя времето за реагиране на пуцолановата добавка с $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



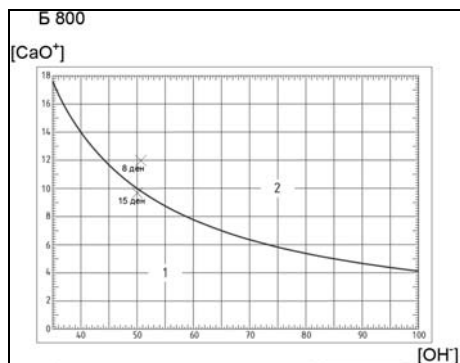
Графика 15



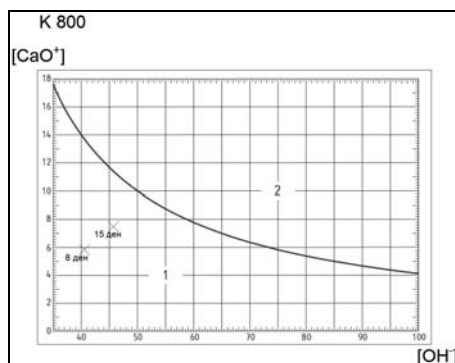
Графика 16

2.3. Тест на Frattini

Резултатите от четирите изпитвания на глин Б 800, К 800, ББ 650 и Д 650 съгласно тест на Frattini са представени от графика 17 до графика 20.

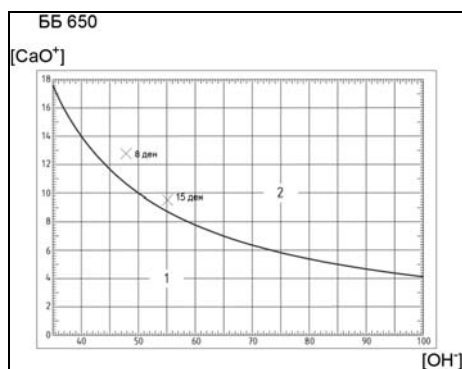


Графика 17

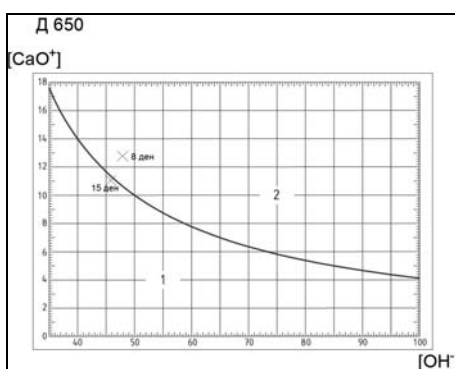


Графика 18

На 8-ми и 15-ти ден глина К 800 попада под кривата на разтворимост и удовлетворява изисквания за пуцоланова активност на стандарт EN 196-5. При глин Б 800 и Д 650 резултатите са идентични, като на 8-ми ден материалите попадат над кривата на разтворимост, а при 14-ти ден малко под кривата. Това характеризира тези две глин като добавки с почти нулева пуцоланова активност съгласно този тест. Макар и слаб, напредъкът на пуцолановата реакция се вижда ясно при Б 800 и Д 650, като резултатите, които показват съдържанието на хидроксилни $[OH^-]$ и калциев йони $[Ca^{2+}]$ се изместват надолу и наляво. Резултатите на глина ББ 650 и в двата случая са над кривата на разтворимост, като я причисляват към групата на неактивни пуцоланови добавки. И при този тест глина К 800 показва най-добра пуцоланова активност в сравнение с останалите.



Графика 19



Графика 20

2.4. Тест за неразтворим остатък

Неразтворимият остатък е материал, който няма свързващи свойства и не реагира с продуктите от хидратацията на цимента. Съдържанието на неразтворим остатък води до осезаемо намаляване на якостта на циментовите композити на възраст до 28-

ми ден и в по-малка степен на 60-ти и 90-ти ден. Това обяснява и по-високия резултат на показател за активност на 90-ти ден в сравнение със същия показател на 28-ми ден. Резултатите от теста за неразтворим остатък са представени в табл. 4.

Таблица 4. Количество неразтворим остатък в цимента и пуцолановата добавка

Проба №	Неразтворим остатък в цимента и пуц. доб., %
Д 650 °С	21,24
ББ 650 °С	19,00
Б 800 °С	21,49
К 800 °С	17,90

Таблица 5. Количество неразтворим остатък в пуцолановата добавка

Проба №	Неразтворим остатък в пуцолановата добавка, %
Д 650 °С	70,80
ББ 650 °С	63,33
Б 800 °С	71,63
К 800 °С	59,67

Съгласно изискванията, предложени в [3], следва при тест за неразтворим остатък само на пуцолановата добавка стойностите да са $\leq 85\%$. Ако приемем, че в цимента не се съдържа неразтворим остатък, то следва неразтворимият остатък във всяка една от пуцолановите добавки да е съгласно стойностите, приложени в табл. 5. Всеки един от материалите покрива изискванията и може да се приеме, че е подходящ за влагане като пуцоланова активна минерална добавка при направата на разтвори и бетони.

3. Заключение

Диференциално-термичният анализ на материалите показва, че оптималната температура на наляване следва да се търси в диапазона 600 °С до 850 °С. За повечето материали е налице сериозна разлика между якостните свойства при наляване при температура 650 °С и 800 °С, което означава, че пуцолановата реакция пряко се влияе от температурата на наляване и е възможно значително оптимизиране на свойствата на получената пуцоланова добавка при промяна на температурата на наляване.

От представените дифрактограми на накалените глини К и Б може да се заключи, че наляването води до:

- почти пълното изчезване на пиковете, свързани с минералите каолинит и монтморилонит;
- появата на пикове с по-ниски върхове и отворена основа са характерни за аморфната структура.

Тези резултати ясно показват, че при наляването се е образувала аморфна фаза, която е способна да реагира с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от цимента, като механичните свойства на цименто-пясъчните разтвори зависят правопрпорционално от количеството аморфна фаза, получено при термичната обработка на изходните материали.

В табл. 6 пуцолановата активност на накалени глини Б 800, К 800, ББ 650 и Д 650 е представена възходящо – от най-добра към най-лоша в зависимост от проведения тест.

Таблица 6

Тест	SAI		Тест на Frattini		Неразтворим остатък
	28 ^{-ти} ден	90 ^{-ти} ден	8 ^{-ти} ден	15 ^{-ти} ден	
най-добра	К 800	К 800	К 800	К 800	К 800
пуцоланова активност	ББ 650	ББ 650	Б 800	Б 800	ББ 650
	Б 800	Б 800	Д 650	Д 650	Д 650
най-лоша	Д 650	Д 650	ББ 650	ББ 650	Б 800

Получените резултати показват пълно съответствие между количеството неразтворим остатък и якостните характеристики на цименто-пясъчните разтвори.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rodrigo Fernandez, Gernando Martrena* – 2013. The origin of the pozzolanic activity of calcined cla minerals: A comparison between kolinite, illite and montmorillonite.
2. *Samet, B., T. Mnif* – 2007. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement.
3. *Parhizkar, T., M. Najimi, A.R. Pourkhorshidi, F. Jafarpour, B. Hillemeier and R. Herr.* Proposing a new approach for qualification of natural pozzolans.
4. *Alejandra Tironi, Monica A. Trezza* – 4.04.2011. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzalans.
5. *Tironi, A., M.A. Trezza* – 2011. Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity.
6. *Zuppiroll, L., K. Schrivener, K. Folliard* – 2009. Calcined clayey soil as a potential replacement for cement in developing countries.
7. *Donatello, S., M. Tyrer, C. R. Cheeseman.* Comparison of test methods to assess pozzolanic activity.
8. *Habert, G., N. Choupay, J.M. Montel* – 2008. Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity.
9. *Alejandra Tironi, Monica Trezza, Alberta.* Scian Assesment of pozzolanic activity of different calcined clays.
10. *Paulo Sergio Lima Souza, Denise Dal Molin* – 2004. Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity.
11. *Asst. lecturer Mohamed Jassam Mohamed.* Effect of curing method and insoluble residue in cement on the compressive strength of portland cement mortar.

Постъпила: април 2015 г.

STUDY OF POZZOLANIC ACTIVITY OF DIFFERENT BY ORIGIN AND MINERAL COMPOSITION CALCINED BULGARIAN CLAYS

I. Doykov¹, B. Bratoev²

Keywords: pozzolanic activity, calcined clays, mineral additives

Research area: building materials

ABSTRACT

The paper gives an overview of the opportunities of using calcined clays with different origin and mineral composition as pozzolanic additives by replacing part of the cement for producing cement composite materials. Eight clays from different regions of the Republic of Bulgaria are used. Each of them is subjected to various tests before and after calcination (X-Ray analysis, DTA/TG analysis, determination of strength activity index, etc.) in order to assess their pozzolanic activity and potential to be used in cement composites.

¹ Ivan Doykov, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. "Building Materials and Insulations", UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: doykoff@gmail.bg

² Branimir Bratoev, Eng., Dept. "Building Materials and Insulations", UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: branimir.bratoev@yahoo.com

